



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT CONFÉDÉRATION SUISSE CONFEDERAZIONE SVIZZERA

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen überein mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein. *

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein * spécifiée à la page suivante.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein * specificata nella pagina seguente.

Bern, 18. April 1994

Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

Der Sektionschef / Le chef de section / Il capo di sezione

V. Candolfi

V. Candolfi

* Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder

Voraussichtliche Klasse(n): C08G/G03F

Patentgesuch Nr. 02 003/93-0

Patent- CIBA-GEIGY AG
bewerber: Klybeckstrasse 141
4002 Basel
Schweiz

Titel: Epoxyacrylate.

Datum der
Anmeldung: 02.07.93

Priorität: -

Referenz: EM/K-19600/P1

EM/K-19600/P1

Schweiz

Epoxyacrylate

Die Erfindung betrifft neue höhermolekulare Epoxyacrylate sowie neue höhermolekulare carboxylgruppenhaltige Epoxyacrylate, Verfahren zu deren Herstellung als auch die Verwendung dieser Epoxyacrylate in Photoresistformulierungen und die Anwendung dieser Formulierungen vor allem auf dem Gebiet der Leiterplatten und der Druckplatten.

Epoxyacrylate sind in grosser Zahl bekannt und werden unter anderem auch in Zusammensetzungen verwendet, die als Photoresistformulierungen dienen.

So beschreibt z.B. die EP 0,273,729 Zusammensetzungen für Lötstoppresists, die Umsetzungsprodukte aus Epoxy-novolakharzen mit Acrylsäure und cyclischen Carbonsäureanhydriden enthalten. Sie sind wässrig-alkalisch entwickelbar und weisen eine gute Wärmebeständigkeit und Photoempfindlichkeit auf. Allerdings lässt die Chemikalienbeständigkeit noch zu wünschen übrig.

Die EP 0,418,011 offenbart Zusammensetzungen für Lötstoppresists, ebenfalls basierend auf Reaktionsprodukten von Epoxy-kresolnovolaken mit Acrylsäure und cyclischen Dicarbonsäureanhydriden, wobei 0,4 bis 0,9 Äquivalente Acrylsäure pro Äquivalent Epoxygruppe eingesetzt werden, so dass das Endprodukt zugleich Säure- und Epoxygruppen im gleichen Molekül aufweist. Dadurch wird eine zweite thermische Vernetzungsreaktion zwischen diesen beiden Funktionalitäten ermöglicht. Problematisch ist hier neben der Herstellung (Gefahr der Gelierung bei der Reaktion mit dem Anhydrid) die Lagerstabilität, da bereits bei Raumtemperatur eine bestimmte Reaktivität der Formulierung vorhanden ist.

Im Prinzip sind all diese genannten Acrylate in diesen Formulierungen relativ niedermolekular.

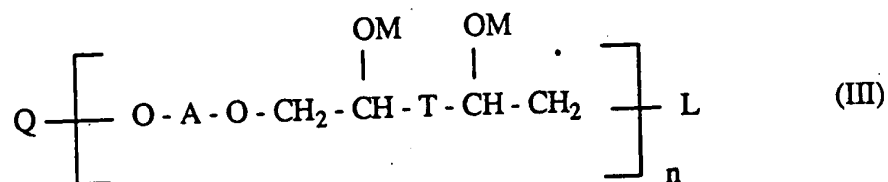
Photochemisch oder thermisch gehärtete Epoxyacrylate, die sich von niedermolekularen Epoxyharzen und Epoxynovolaken ableiten, sind zwar für ihre guten thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie ihre gute chemische Beständigkeit gegen organische

Chemikalien bekannt. Allerdings lassen aber die Klebrigkeit und die Kantendeckung auf Leiterzügen wegen der relativ niedrigen Molmasse zu wünschen übrig. Man ist deshalb in der Technik vielfach gezwungen, diese Nachteile durch den Zusatz von hochmolekularen Binderpolymeren zu umgehen. Diese weisen normalerweise keine funktionellen Acrylatgruppen auf und reagieren bei der photochemischen oder thermischen Härtung nicht mit, d.h. sie werden als "passive" Bestandteile im Netzwerk nicht eingebaut und führen somit zu einer Verdünnung der Netzwerkdicke. Dies hat wieder eine ungünstige Beeinflussung speziell der chemischen Beständigkeit und der elektrischen Werte von prozessierten Resistschichten zur Folge. Ausserdem sinkt die Photoempfindlichkeit infolge der "Verdünnung" der Acrylatgruppen. Durch die Verwendung von hochmolekularen Binderpolymeren weisen diese Zusammensetzungen bereits bei relativ niedrigem Festkörpergehalt eine hohe Viskosität auf und führen daher oft zu grossen Problemen bei der Beschichtung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Acrylate zu entwickeln, die die aufgezeigten Nachteile nicht aufweisen.

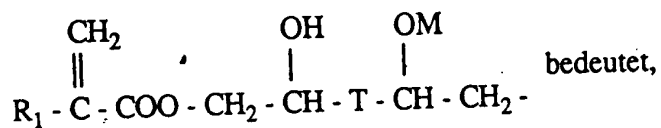
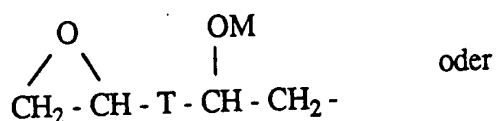
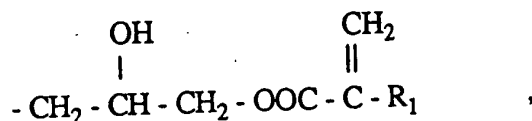
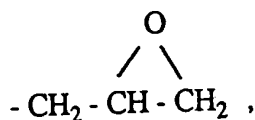
Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch neue Epoxyacrylate und neue carboxylgruppenhaltige Epoxyacrylate gelöst, die höhermolekular sind, und die z.B. in der Verwendung in Resistformulierungen ohne oder nur mit geringen Mengen derartiger Binderpolymeren auskommen. Sie werden durch Umsetzung von sogenannten "postglycidylisierten" Epoxyharzen (PGEH) mit z.B. (Meth)acrylsäure erhalten.

Batzer und Zahir (J.Appl.Polym.Sci., 19, 609 (1975)) beschreiben die Postglycidylisierungsreaktion eines niedermolekularen, flüssigen Bisphenol A-diglycidylethers. Die US 4,623,701 beschreibt postglycidylisierte Epoxyharze und ihre Härtung mit diversen Epoxyhärttern und die NL 7608-979 photovernetzbare Epoxyharze mit mehr als 2 Epoxygruppen im Molekül, wobei mindestens 2 davon aus einer Postglycidylisierungsreaktion stammen. Die in der Molekülkette angeordneten photovernetzbaren Gruppen stellen α,β -ungesättigte Carbonylsysteme dar (Chalcongruppen). (Meth)acrylgruppen enthaltende Derivate sind keine beschrieben. Es ist bekannt, dass die Photoempfindlichkeit der nach einem 2+2-Cycloadditionsmechanismus lichtvernetzbaren α,β -ungesättigten Carbonylsystem im Vergleich zur Photopolymerisation von Acrylaten wesentlich geringer ist.



entwickelt, worin

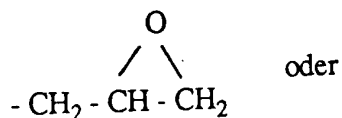
Q Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln



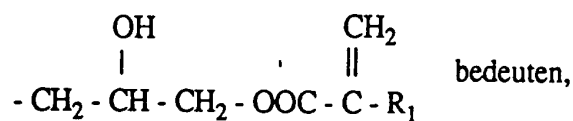
R₁ Wasserstoff oder CH₃,

T den Rest einer Bisepoxyverbindung, und

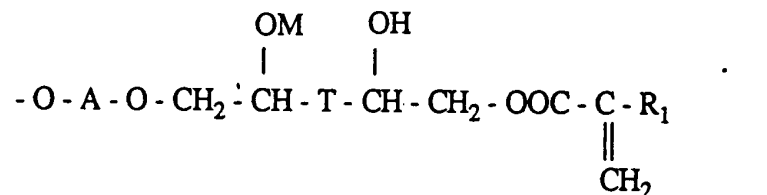
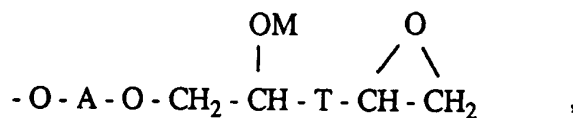
M Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln



- 4 -

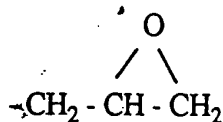


- A den Rest eines Bisphenols,
n die Zahlen 0 bis 300, und
L eine Gruppe der Formeln

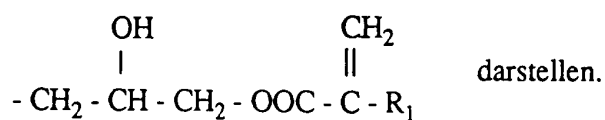


oder $-\text{O} - \text{A} - \text{OM}$ bedeuten,

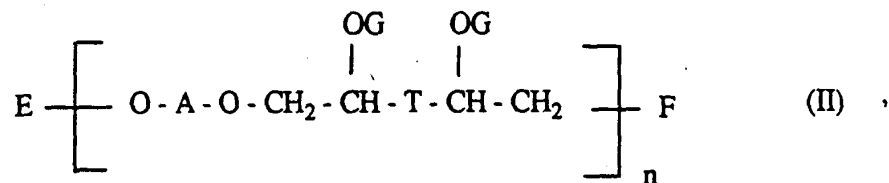
wobei nicht alle Reste M in der Formel III gleichzeitig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



bedeuten können, sondern mindestens 10 Mol %, vorzugsweise 20-100 Mol % der Reste M, die nicht in den Endgruppen Q und L sind, eine Gruppe der Formel

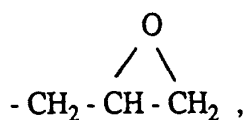
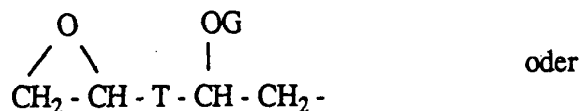


Die Epoxyacrylate der Formel III werden dadurch erhalten, dass ein postglycidylisiertes Epoxyharz der Formel (II)

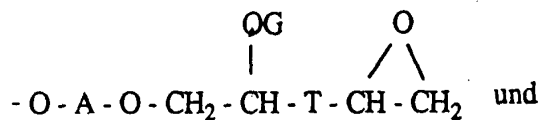


worin

E Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln

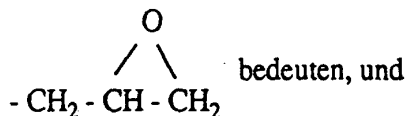


F die Gruppen - O - A - OG oder



G H oder $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ - CH_2 - CH - CH_2 \end{array}$ bedeuten und

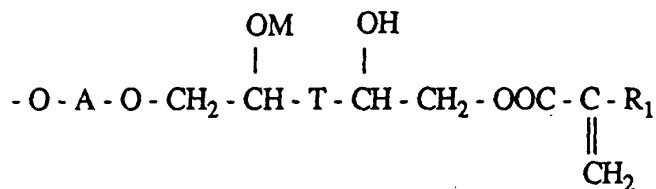
wobei analog zur Formel III mindestens 10 Mol % der Reste G in der Formel II, die nicht in den Endgruppen E und F sind, die Gruppe



A, T, und n die angegebene Bedeutung haben,

mit einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure in Anwesenheit eines Katalysators und eines Polymerisationsinhibitors bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird.

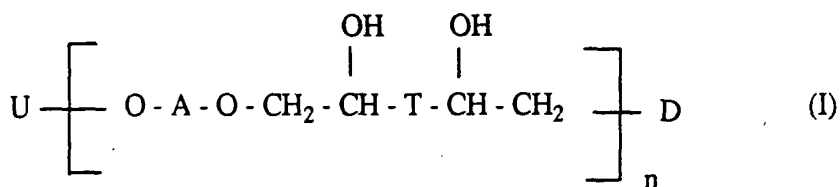
Für den Fall, dass n in der Formel III Null ist, bedeuten Q , H und L die Gruppe der Formel



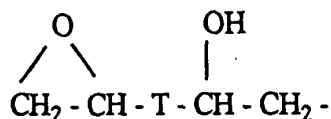
In bevorzugten Epoxyacrylaten der Formel III bedeutet n eine Zahl zwischen 0 und 50, vor allem zwischen 0 und 30, und die Symbole A und T haben die in der japanischen Patentanmeldung Hei 1-195056 bevorzugten Bedeutungen von A und B.

Als Epoxyacrylate werden hier und im folgenden Umsetzungsprodukte aus Epoxyverbindungen mit (Meth)acrylsäure bezeichnet.

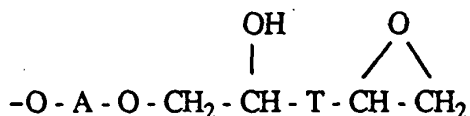
Die postglycidylisierten Epoxyharze der Formel II sind zum Teil bekannt und werden aus den entsprechenden bekannten avancierten Epoxyharzen der Formel I



durch eine Glycidylisierungsreaktion hergestellt, worin in der Formel (I)
U Wasserstoff oder die Gruppe

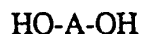


und
D die Gruppe



oder den Rest -O-A-OH bedeuten, wobei die Symbole A, T und n die unter der Formel III angegebene Bedeutung haben.

Die avancierten Epoxyharze der Formel I andererseits erhält man durch bekannte Polyaddition eines Bisphenols der Formel



mit einer Bisepoxyverbindung der Formel



worin A den Rest eines Bisphenols und T den Rest einer Bisepoxyverbindung bedeutet.

Bei den Bisphenolen handelt es sich um bekannte Typen, vor allem um Bisphenol A und Tetrabrom-Bisphenol A, sowie um solche, die in der japanischen Patentanmeldung Hei 1-195056 beschrieben sind.

Auch die Bisepoxyverbindungen sind bekannt; vor allem handelt es sich um Bisphenol-A-diglycidylether, sowie um solche die sich von den oben in der japanischen Patentanmeldung Hei 1-195056 genannten Bisphenolen ableiten.

Normalerweise werden zur Herstellung der avancierten Epoxyharze die Bisepoxyverbindungen im Ueberschuss eingesetzt, so dass die avancierten Epoxyharze der Formel I Epoxyendgruppen aufweisen. Es ist aber auch möglich, das Bisphenol im Ueberschuss einzusetzen und damit Moleküle mit phenolischen Endgruppen herzustellen. Das Molekulargewicht wird durch das molare Verhältnis von Bisphenol zur Bisepoxyverbindung bestimmt. Gegebenenfalls können auch kleine Mengen an höherfunktionellen Phenolen oder Epoxyverbindungen (z.B. Trisphenole oder Trisepoxyverbindungen) der Polyaddition zugesetzt werden. Es können auch gewisse Mengen der Ausgangsprodukte (Bisphenol und/oder Bisepoxyverbindung) im avancierten Epoxyharz vorhanden sein.

Die avancierten Epoxyharze der Formel I weisen sekundäre, aliphatische Hydroxylgruppen auf, die sich aus der Additionsreaktion der phenolischen Hydroxylgruppe mit dem Oxiranring ergeben.

Die Glycidylisierungsreaktion zu den postglycidylierten Epoxyharzen der Formel II erfolgt nach bekannten Methoden, indem das avancierte Epoxyharz (I) mit Epichlorhydrin im Ueberschuss in Gegenwart einer Base (z.B. NaOH) und eines Katalysators bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht wird.

Die Menge der eingesetzten Base in der Glycidylisierungsreaktion richtet sich nach dem gewünschten Glycidylisierungsgrad; vorzugsweise werden 0,1 bis 1,2 Äquivalente pro Äquivalent OH verwendet. Wasser wird durch azeotrope Destillation mit Epichlorhydrin als Schlepptmittel entfernt.

Als Katalysatoren kommen vor allem quaternäre Ammoniumsalze oder Phosphoniumsalze, wie Tetramethylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Benzyltriethylammoniumchlorid, Tetraethyl- und Tetrabutylammoniumbromid, in Frage.

Die Reaktionstemperatur liegt zweckmässig etwa zwischen 40 bis 80°C, vorzugsweise zwischen 50 und 65°C.

Durch die Glycidylisierungsreaktion werden die aliphatischen OH-Gruppen teilweise oder vollständig glycidyliert.

Die weitere Umsetzung der postglycidylierten Epoxidharze der Formel II zu den neuen Epoxycacrylaten der Formel III erfolgt ebenfalls auf bekannte Weise.

tion mit ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren. Es kommen vor allem Acrylsäure oder Methacrylsäure oder deren Mischung in Betracht.

Bei der Reaktion wird bevorzugt ein Katalysator eingesetzt. Als Katalysatoren kommen vor allem Metallsalze, wie z.B. Chromverbindungen, Amine, wie Triethylamin oder Benzyldimethylamin, ferner Ammoniumsalze, wie z.B. Benzyltrimethylammoniumchlorid, oder dann auch Triphenylphosphin und Triphenylwismuth, in Frage.

Gegebenenfalls wird der Reaktion ein Lösungsmittel zugefügt, da die postglycidylisierten Epoxyharze der Formel II als Feststoffe vorliegen. Das Lösungsmittel muss jedoch gegenüber dem Edukt inert sein. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Frage: Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon; Ester wie Essigsäureethyl- und -butylester, Ethoxyethylacetat oder Methoxypropylacetat; Ether, wie Dimethoxyethan und Dioxan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Benzol und Xylol, sowie Gemische all dieser genannten Lösungsmittel.

Die Temperatur variiert zweckmässig zwischen etwa 80 und 140°C, wobei bei der Reaktion mit Acrylsäure bevorzugt bei 80 bis 120°C und bei der Reaktion mit Methacrylsäure bevorzugt bei 80 bis 140°C gearbeitet wird.

Gegebenenfalls kann dem Reaktionsmedium auch ein Polymerisationsinhibitor zugesetzt werden; als solche kommen z.B. in Frage: Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und Di-tert.-butyl-p-kresol.

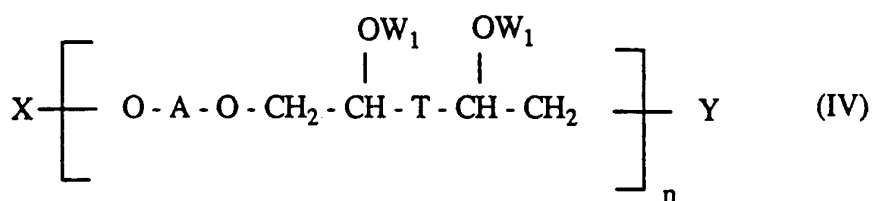
Es ist zweckmässig, in das Reaktionsmedium Luft oder ein Gemisch aus Stickstoff/Sauerstoff einzuleiten, da einige der oben genannten Polymerisationsinhibitoren nur in Anwesenheit von Sauerstoff wirksam sind. In Abhängigkeit von der stöchiometrischen Menge der ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure werden Epoxyacrylate der Formel III erhalten, die vollständig oder nur teilweise acryliert sind. Die vollständig umgesetzten Epoxyacrylate enthalten praktisch keine Epoxygruppen mehr.

Die erfindungsgemässen Epoxyacrylate der Formel III müssen weder aus dem Reaktionsmedium isoliert noch gereinigt werden. Die Reaktionslösung kann als solche verwendet werden.

Sowohl die teilweise als auch die vollständig umgesetzten Produkte der Formel III

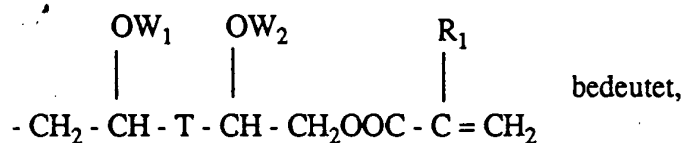
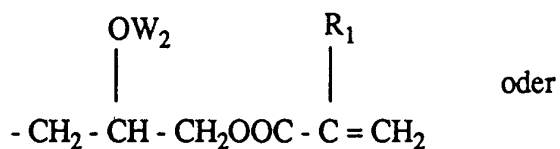
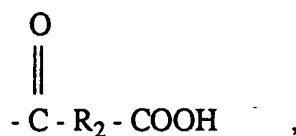
enthalten aliphatische Hydroxylgruppen, die aus der Reaktion der Epoxygruppen mit der ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure herrühren. Zusätzlich können noch aliphatische Hydroxylgruppen aus dem Edukt vorhanden sein.

Die vollständig acylierten Epoxyacrylate der Formel III können dann zu carboxylgruppenhaltigen Epoxyacrylaten der Formel IV



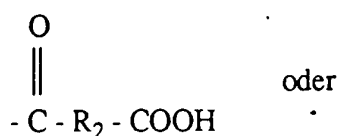
weiter umgesetzt werden, worin

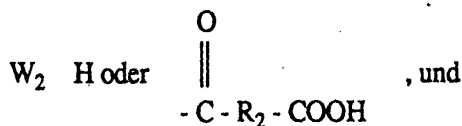
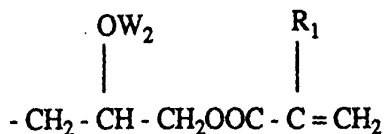
X Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln



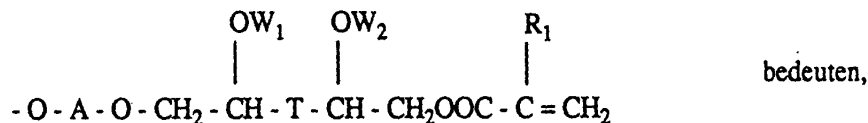
R₂ den Rest eines cyclischen Anhydrides,

W₁ Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln

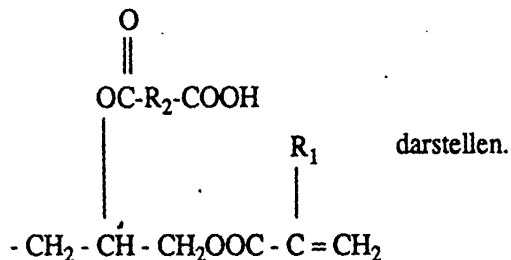




Y die Gruppe $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{W}_1$ oder



worin die Symbole A, T, R_1 und n die oben angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 10 Mol % der Reste W_1 in der Formel IV analog zur Formel III, die nicht in den Endgruppen X und Y sind, eine Gruppe der Formel



Da die vollständig umgesetzten Epoxyacrylate der Formel III praktisch keine Epoxygruppen mehr enthalten, lassen sie sich mit cyclischen Anhydriden von mehrbasischen Carbonsäuren zur Reaktion bringen. Dabei reagieren die aliphatischen Hydroxylgruppen mit dem cyclischen Anhydrid unter Ringöffnung und Halbesterbildung. Pro umgesetzte Hydroxylgruppe entsteht dabei eine an das Harz gebundene Carbonsäure. Die Reaktion geschieht derart, dass das Epoxyacrylat der Formel(III) mit einem cyclischen Anhydrid einer mehrbasischen Carbonsäure, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und eines Polymerisationsinhibitors bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird. Es ist dabei vorteilhaft, dass die Epoxyacrylate der Formel III keine Epoxygruppen mehr aufweisen,

ansonsten eine Gelbildung eintritt.

Die Reaktion ist als solche bekannt.

Als cyclische Anhydride mehrbasischer Carbonsäuren kommen z.B. Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Trimellithsäureanhydrid in Betracht.

Als Katalysator kommen z.B. Amine, wie z.B. Triethylamin, Benzyldimethylamin, Pyridin oder Dimethylaminopyridin, oder Triphenylphosphin oder Metallsalze, wie Chrom- und Zirkoniumverbindungen, in Frage.

Gegebenenfalls kann dem Reaktionsmedium ein Lösungsmittel zugesetzt werden, da die Epoxyacrylate der Formel III als Feststoffe vorliegen. Dieses muss aber gegenüber dem cyclischen Anhydrid inert sein; daher kommen z.B. Hydroxylgruppen aufweisende Lösungsmittel nicht in Frage. Als Lösungsmittel kommen z.B. die weiter oben genannten in Betracht.

Die Reaktionstemperatur bewegt sich zweckmässig zwischen 60 und 140°C und als Polymerisationsinhibitoren kommen z.B. Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und Di-tert.-butylp-Kresol in Frage.

Es ist vorteilhaft in das Reaktionsmedium trockene Luft oder ein Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch einzuleiten. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Epoxyacrylate der Formel III ohne Isolierung in der gleichen Reaktionsapparatur zu den Carboxylgruppen modifizierten Derivaten der Formel IV weiter umgesetzt.

Eine Isolierung und Reinigung der neuen carboxylgruppenhaltigen Epoxyacrylate der Formel IV ist nicht nötig; die Reaktionslösung kann als solche weiterverwendet werden.

Infolge der ungesättigten Gruppen sind die Epoxyacrylate der Formel III und die carboxylgruppenhaltigen Epoxyacrylate der Formel IV thermisch und photochemisch vernetzbar. Sie können deshalb als Acrylatkomponenten in Photoresistformulierungen für die Herstellung von Lötstoppresists oder Primärresists nach bekannten Verfahren verwendet

"Photopolymerisierbare Zusammensetzungen") und ergeben Resistschichten mit verbesserten thermischen, mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften. Die Resistformulierungen werden vor allem auf dem Gebiet der Leiterplatten und Druckplatten angewandt. Des weiteren kommen sie zur Herstellung von Offsetdruckplatten, Flexodruckplatten, Buchdruckplatten und Siebdruckformulierungen in Frage. Als Entwickler kommen sowohl wässrige als auch wässrig/organische oder organische Systeme in Frage. Wegen dem Vorliegen von Carboxylgruppen in den Verbindungen der Formel IV sind diese vor allem für die Herstellung von wässrig-alkalisch entwickelbaren Photoresists geeignet.

Gegenüber niedermolekularen Acrylaten in Formulierungen, die Binderpolymere enthalten, ist es überraschend, dass Formulierungen mit höhermolekularen Acrylaten ohne Binderpolymere keinen Verlust an sondern eine Verbesserung der Photoempfindlichkeit aufweisen, und auch dass keine Erhöhung der Klebrigkeit erfolgt. Des weiteren ist eine bessere Kantendeckung der Leiterzüge bei Verwendung als Lötstoppresist gegeben. Durch den Wegfall zusätzlicher Binderpolymere in derartigen Formulierungen werden weitere Vorteile bezüglich des thermischen, mechanischen und elektrischen Werts gegeben und insbesondere der chemischen Beständigkeit der Resistzusammensetzung erhalten. Schliesslich weisen die erfindungsgemässen Epoxyacrylate der Formel III und die carboxylgruppenhaltigen Epoxyacrylate der Formel IV eine erhöhte Glasumwandlungstemperatur auf.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie darauf zu limitieren.

Herstellungsbeispiele

a) Postglycidylisierte Epoxyharze (PGEH)

Beispiel 1: Es wird eine für Tetramethylammoniumchlorid (TMAC)-Glycidylisierungen geeignete Apparatur verwendet, die es gestattet, Epichlorhydrin als Schleppmittel für die Wasserabscheidung unter vermindertem Druck einzusetzen.

Es handelt sich dabei um ein 5000 ml Reaktionsgefäss mit Rührer, Thermometer, einem gut wirksamen Intensivkühler und 2 Tropftrichtern mit Druckausgleich. Angeschlossen sind ein Wasserabscheider (für obenliegende wässrige Phase und Entleerung unter Vakuum) und die Wasserstrahlpumpe mit Manometer. Die Heizung geschieht mittels Oelbad.

1000 g Epoxyharz Araldit GT 7004 der Firma CIBA (1,36 Mol/kg Epoxy-Gruppen; 2,71 Mol OH-Gruppen) und 1700 ml (21,68 Mol) Epichlorhydrin werden im Reaktor durch Erwärmen gelöst.

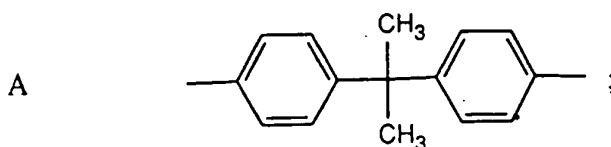
Die homogene Lösung wird auf eine Innentemperatur von ca. 80°C erwärmt, und unter guter Rührung wird das Wasserstrahlvakuum so vorsichtig angelegt, dass das Epichlorhydrin kräftig am Rückfluss siedet. Die Innentemperatur sinkt ab und wird auf einen konstanten Wert von ca. 55°C eingestellt, der während der gesamten Reaktion gehalten wird. Dies bedingt anfänglich einen Druck von 110-120 mbar, den man gegen Schluss hin eventuell etwas senken muss. Die Oelbadtemperatur beträgt konstant 105-110°C.

Wenn das Epichlorhydrin bei 55°C konstant rückflusst, tropft man aus dem ersten Tropftrichter 29,80 g (0,136 Mol) einer 50%-igen wässrigen Tetramethylammoniumchloridlösung rasch zu.

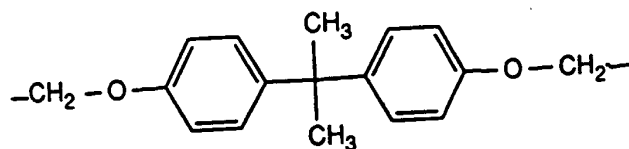
Dann werden innerhalb von 2 Stunden aus dem zweiten Tropftrichter 195,20 g (2,44 Mol) einer 50%-igen wässrigen Natriumhydroxydlösung zugetropft, und gleichzeitig werden das entstehende Wasser sowie das aus den 50%-Lösungen stammende durch azeotrope Destillation mit Epichlorhydrin ausgekreist. Die Innentemperatur hält man bei 55-58°C und sorgt durch genügend Rückfluss für eine zügige Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsgemisch. Man lässt nach dem Zutropfen noch 2 Stunden bei 55°C unter Wasserauskreisung nachreagieren.

Das Vakuum wird abgestellt, und die Suspension wird durch Zugabe von zerstoßenem Trockeneis, gefolgt von 10-20 ml Eisessig, neutralisiert. Nach dem Zufügen von 2000 ml Methoxypropylacetat werden das Lösungsmittel und das Epichlorhydrin unter vermindertem Druck abdestilliert. Zum Rückstand gibt man nochmals 2000 ml Methoxypropylacetat und filtriert dann die Suspension über ein Filtrationshilfsmittel (Hyflo), wobei man von Zeit zu Zeit die Oberfläche des Filterbetts aufkratzt. Das klare, gelbliche Filtrat engt man am Rotationsverdampfer bei einer Badetemperatur von bis zu 120°C ein. Das gelbe, klare Harz wird durch Zugabe von Methoxypropylacetat zu einer Lösung mit 50% Festkörpergehalt verdünnt.

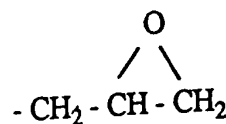
Man erhält 2316 g einer 50%-igen praktisch farblosen Lösung des postglycidylisierten Epoxyharzes der Formel II, worin



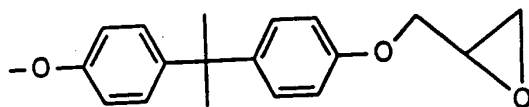
T



E

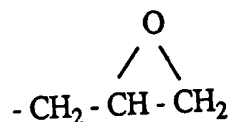


F



G

etwa 90 Mol%



und 10 Mol% -H bedeutet und

n

einen Mittelwert von 2 hat.

Diese Lösung kann direkt für die Umsetzung mit Acrylsäure eingesetzt werden.

Analytische Daten dieser Lösung:

1. Gehaltsbestimmung (Trockengewicht): 49,5%;
2. Epoxywert (titrimetrisch bestimmt): 1,46 Mol/kg/(- 2,81 Mol/kg Festh.);
3. Chlorgehalt (Festharz): 0,40% Chlor total;
0,23% Chlor
hydrolysierbar;
4. GPC (Polystyrol-Eichung) $M_w = 10678$; $M_n = 2138$.

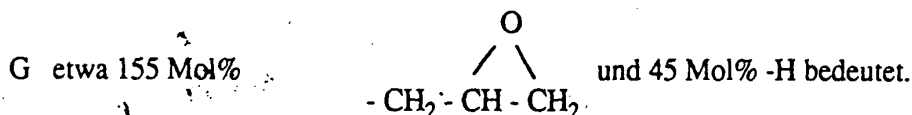
Falls das Festharz gewünscht wird, kann man bei der Aufarbeitung anstelle von Methoxypropylacetat als Lösungsmittel Methylisobutylketon zum Verdünnen einsetzen und den Rückstand nach dem Abrotieren heiss in flache Stahlwannen giessen und im Hochvakuum

bei 150°C mehrere Stunden trocknen.

Beispiel 2: Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 werden 555 g Araldit GT 7004 der Firma CIBA (1,36 Mol/kg Epoxygruppen; 1,50 Mol OH-Gruppen), 705 ml Epichlorhydrin (9,00 Mol), 16,40 g einer 50%-igen wässrigen Tetramethylammoniumchloridlösung und 66,00 g einer 50%-igen wässrigen Natriumhydroxydlösung (0,83 Mol) umgesetzt. Nach dem Zutropfen der Natronlauge lässt man noch 45 Min. unter Wasserabscheidung nachreagieren und destilliert dann bei einem Vakuum von ca. 85 mbar den Grossteil des Epichlorhydrins ab. Man fügt 600 ml Methylisobutylketon zu, neutralisiert mit Trockeneis und Essigsäure und verdünnt mit weiteren 500 ml Methylisobutylketon. Die Suspension wird über ein Filterhilfsmittel (Hyflo) filtriert, das Lösungsmittel wird abrotiert, der Rückstand wird heiss in Stahlwannen gegossen und am Hochvakuum bei 150°C mehrere Stunden getrocknet. Analytische Daten des leicht gelblichen Festharzes (473 g):

- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1. Epoxywert (titrimetrisch): | 2,39 Mol/kg; |
| 2. Chlorgehalt | 0,33% Chlor total;
0,17% Chlor
hydrolysierbar; |
| 3. OH-Gruppengehalt (titrimetrisch): | 1,22 Mol/kg; |
| 4. GPC (Polystyrol-Eichung) | $M_w = 10721$; $M_n = 2330$. |

Das Festharz entspricht der Formel II, worin A und T sowie E, F und n die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben und

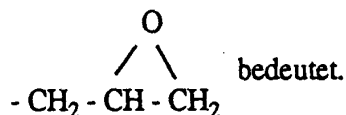


Beispiel 3: Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 werden 525 g Araldit B 41 der Firma CIBA (2,66 Mol/kg Epoxygruppen; 1,01 Mol OH-Gruppen), 712 ml Epichlorhydrin (9,09 Mol), 18,48 g einer 50%-igen wässrigen Tetramethylammoniumchloridlösung und 89,00 g einer 50%-igen wässrigen Natriumhydroxydlösung (1,11 Mol) umgesetzt und als Festharz isoliert.

Analytische Daten des praktisch farblosen Festharzes (515 g):

1. Epoxywert (titrimetrisch): 3,48 Mol/kg;
2. Chlorgehalt 0,21% Chlor total;
<0.05% Chlor hydrolysierbar;
3. GPC (Polystyrol-Eichung) $M_w = 2374$; $M_n = 935$.

Das Festharz entspricht der Formel II, worin T, E und F die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben, n einen Mittelwert von etwa 0,7 aufweist und G 100 Mol%

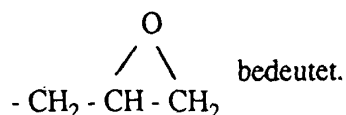


Beispiel 4: Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 werden 435 g Araldit GT 6071 der Firma CIBA (2,18 Mol/kg Epoxygruppen; 1,00 Mol OH-Gruppen), 470 ml Epichlorhydrin (6,00 Mol), 11,00 g einer 50%-igen wässrigen Tetramethylammoniumchloridlösung und 88,00 g einer 50%-igen wässrigen Natriumhydroxydlösung (1,10 Mol) umgesetzt und als Festharz isoliert.

Analytische Daten des leicht gelblichen Festharzes (390 g):

1. Epoxywert (titrimetrisch): 3,55 Mol/kg;
2. Chlorgehalt 0,82% Chlor total;
0,60% Chlor hydrolysierbar;
3. GPC (Polystyrol-Eichung) $M_w = 6498$; $M_n = 1376$.

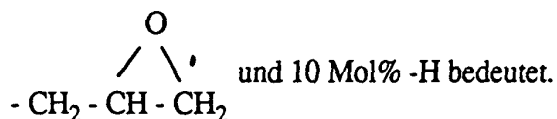
Das Festharz entspricht der Formel II worin A, T, E und F die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben und n einen Mittelwert von 1,0 aufweist und G 100 Mol%



Beispiel 5: Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 werden 1000 g Araldit GT 6097 der Firma CIBA (0,60 Mol/kg Epoxygruppen; 3,175 Mol OH-Gruppen), 1996 ml Epichlorhydrin (25,40 Mol), 35,20 g einer 50%-igen wässrigen Tetramethylammoniumchloridlösung und 228,60 g einer 50%-igen wässrigen Natriumhydroxydlösung (2,86 Mol) umgesetzt und als ca. 50%-Lösung in Methoxypropylacetat isoliert. Analytische Daten dieser Lösung (2283 g):

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1. Festkörpergehalt | 48,30%; |
| 2. Epoxywert (titrimetrisch): | 1,17 Mol/kg; |
| 3. Chlorgehalt | 0,63% Chlor total;
0,30% Chlor hydrolysierbar; |
| 4. GPC (Polystyrol-Eichung) | $M_w = 16759$; $M_n = 3382$. |

Der Festkörper in der Lösung entspricht der Formel II, worin A, T, E und F die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben, n einen Mittelwert von 5,3 aufweist und G 90 Mol%

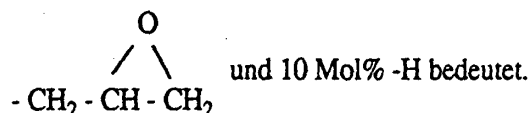


Beispiel 6: Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 werden 500 g Araldit GT 7097 der Firma CIBA (0,58 Mol/kg Epoxygruppen; 1,60 Mol OH-Gruppen); 753 ml Epichlorhydrin (9,60 Mol), 17,54 g einer 50%-igen wässrigen Tetramethylammoniumchloridlösung und 115,20 g einer 50%-igen wässrigen Natriumhydroxydlösung (1,44 Mol) umgesetzt und als ca. 45%-Lösung in Methoxypropylacetat isoliert. Analytische Daten dieser Lösung (1200 g):

- | | |
|-------------------------------|---------------|
| 1. Festkörpergehalt | 44,50%; |
| 2. Epoxywert (titrimetrisch): | 1,19 Mol/kg ; |

- | | | |
|----|--------------------------|---|
| 3. | Chlorgehalt | 0,70% Chlor total;
0,45% Chlor hydrolysierbar; |
| 4. | GPC (Polystyrol-Eichung) | $M_w = 23091$; $M_n = 4270$. |

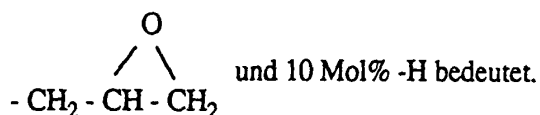
Der Festkörper in der Lösung entspricht der Formel II, worin A, T, E und F die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben, n einen Mittelwert von 5,5 aufweist und G 90 Mol%



Beispiel 7: Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 werden 400 g Araldit GT 6099 der Firma CIBA (0,41 Mol/kg Epoxygruppen; 1,32 Mol OH-Gruppen), 1038 ml Epichlorhydrin (11,88 Mol), 14,08 g einer 50%-igen wässrigen Tetramethylammoniumchloridlösung und 95,04 g einer 50%-igen wässrigen Natriumhydroxydlösung (1,19 Mol) umgesetzt und als ca. 45%-Lösung in Methoxypropylacetat isoliert. Analytische Daten dieser Lösung (915 g):

- | | | |
|----|----------------------------|---|
| 1. | Festkörpergehalt | 45,60%; |
| 2. | Epoxywert (titrimetrisch): | 1,16 Mol/kg ; |
| 3. | Chlorgehalt | 0,42% Chlor total;
0,24% Chlor hydrolysierbar; |
| 4. | GPC (Polystyrol-Eichung) | $M_w = 57017$; $M_n = 5604$. |

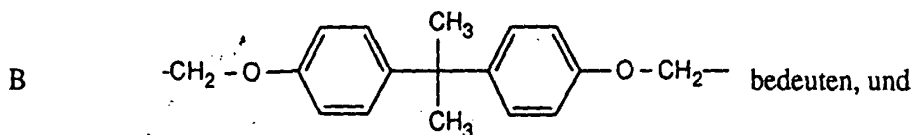
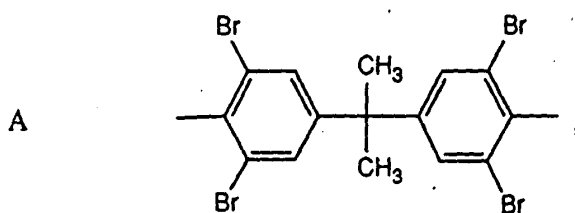
Der Festkörper in der Lösung entspricht der Formel II, worin A, T, E und die in Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben,
n etwa 8,0 ist und
G 90 Mol%



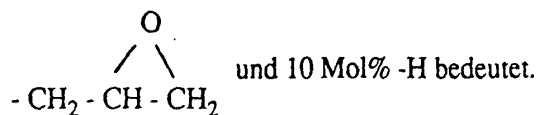
Beispiel 8: Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 werden 1171 g Araldit Festharz der Firma CIBA (Bromhaltiges Epoxyharz; 1,85 Mol/kg Epoxygruppen; 2,26 Mol OH-Gruppen), 1416 ml Epichlorhydrin (18,10 Mol), 24,80 g einer 50%-igen wässrigen Tetramethylammoniumchloridlösung und 162,60 g einer 50%-igen wässrigen Natriumhydroxydlösung (2,03 Mol) umgesetzt und als Festharz isoliert. Analytische Daten dieses Festharzes (1050 g):

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1. Epoxywert (titrimetrisch): | 2,40 Mol/kg; |
| 2. Chlorgehalt | 0,45% Chlor total;
0,22% Chlor hydrolysierbar; |
| 3. GPC (Polystyrol-Eichung) | $M_w = 3189$; $M_n = 1235$. |

Das Festharz entspricht der Formel II, worin



E und F die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben, n etwa 1,0 ist und G 90 Mol%



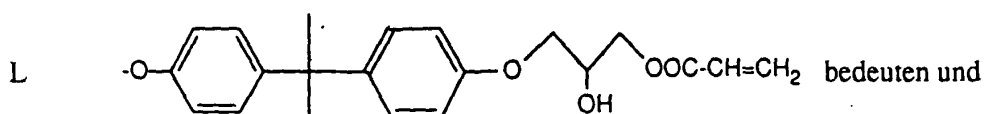
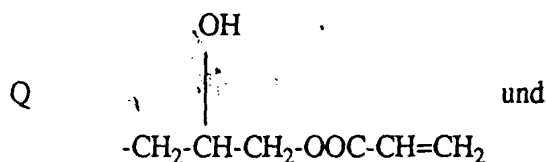
b) Teilweise oder vollständig acrylierte Epoxyacrylate von PGEH

Beispiel 9: Als Apparatur verwendet man ein 5000 ml Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflusskühler und einem Einleitungsrohr für Luft. Zur Inhibierung der Polymerisation der Acrylate wird während der Reaktion ein schwacher Luftstrom unter Niveau eingeleitet. Die Heizung geschieht mittels thermostatisierbarem Oelbad.

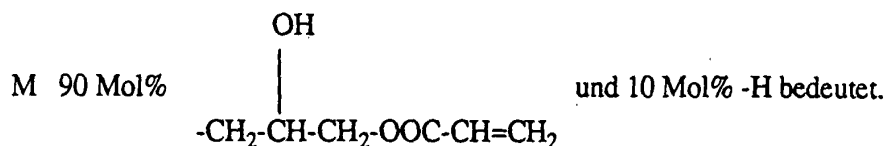
Im Reaktor werden 2316,5 g einer 45%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) des Reaktionsproduktes gemäss Beispiel 1 (2,965 Mol Epoxygruppen), 3,80 g Hydrochinonmonomethylether und 5,20 ml Triethylamin vorgelegt und unter Rühren auf 95°C Innentemperatur aufgeheizt. Unter Einleitung eines schwachen Luftstromes dosiert man 213,70 g Acrylsäure (2,965 Mol) innerhalb einer Stunde bei einer Innentemperatur von 95°C zu und lässt 25 Stunden bei dieser Temperatur weiterreagieren. Die Reaktion wird durch Messen des Epoxywerts verfolgt; am Schluss beträgt er weniger als 0,08 Mol/kg. Das Reaktionsprodukt wird abgekühlt und ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet.

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 1. Festkörpergehalt | 54%; |
| 2. Säuregehalt (titrimetrisch): | 0,03 Mol/kg ; |
| 3. Viskosität (Brookfield) 25°C | 1970 mPa.s; |
| 4. GPC (Polystyrol-Eichung) | $M_w = 8889$; $M_n = 2256$. |

Der Festkörper entspricht der Formel III, worin A und T die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben,



n einen Wert von etwa 2,0 hat und



Beispiel 10: Als Apparatur verwendet man ein 2000 ml Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und einem Einleitungsrohr für Luft. Zur Inhibierung der Polymerisation der Acrylate wird während der Reaktion ein schwacher Luftstrom unter Niveau eingeleitet. Die Heizung geschieht mittels thermostatisierbarem Oelbad.

Der Reaktor wird mit folgenden Komponenten beschickt und bei Raumtemperatur bis zum Erreichen der homogenen Lösung gerührt: 1018,60 g einer 50%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) des Reaktionsproduktes gemäss Beispiel 1 (1,422 Mol Epoxygruppen titriert); 102,46 g Acrylsäure (1,422 Mol); 1,53 g Hydrochinonmonomethylether; 20,38 ml einer 10%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) von Nuosynchromium 5 (Produkt der Firma HARCROS - Durham Chemicals, Durham DH3 1QX, GB).

Das Reaktionsgemisch wird auf eine Innentemperatur von 110°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter Rühren und Einleiten eines schwachen Luftstroms während 7 Stunden gehalten. Das Fortschreiten der Reaktion lässt sich mittels Säure- oder Epoxytitration verfolgen. Nach 7 Stunden ergab die Säuretitration einen Wert von 0,05 Mol/kg.

Das Reaktionsprodukt wird nach dem Abkühlen abgefüllt und ohne weitere Reinigung weiterverwendet. Analytische Daten des Reaktionsproduktes (1080 g):

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| 1. Festkörpergehalt: | 53,3%; |
| 2. Epoxywert (titrimetrisch): | 0,02 Mol/kg; |
| 3. GPC (Polystyrol-Eichung) | $M_w = 12168$; $M_n = 2602$. |

Der Festkörper entspricht der Struktur gemäss Beispiel 9.

Beispiel 11: Apparatur (500 ml Reaktor) gemäss Beispiel 10.

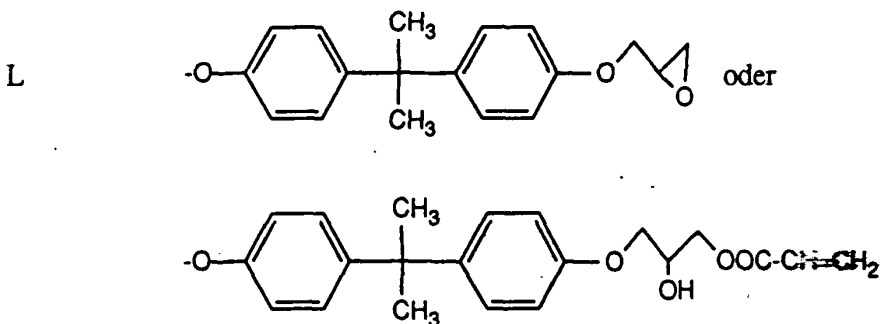
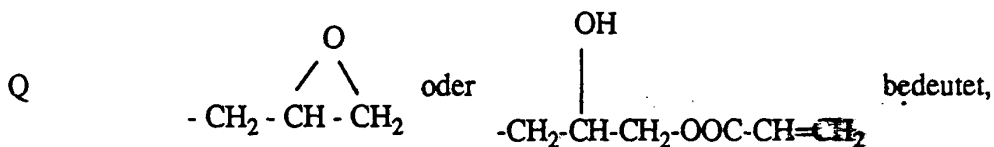
Nach dem Verfahren von Beispiel 10 werden 200 g einer 50%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) des Reaktionsproduktes gemäss Beispiel 1 (0,292 Mol Epoxygruppen), 10,52 g Acrylsäure (0,146 Mol), 0,33 g Hydrochinonmonomethylether und 20,00 ml einer 1%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) von Nuosynchromium 5 umgesetzt. Die

Reaktion ist nach 3 Stunden bei 100°C Innentemperatur beendet, ~~die~~ Säuretitration ergibt dann <0,02 Mol Säure.

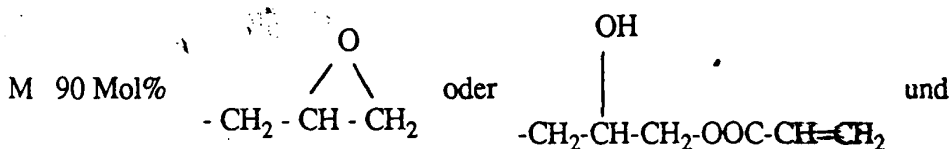
Analytische Daten des Reaktionsproduktes (210 g):

1. Festkörpergehalt: 46%
2. Epoxywert (titrimetrisch): 0,71 Mol/kg ;
3. GPC (Polystyrol-Eichung): $M_w = 11036$; $M_n = 2352$.

Der Festkörper entspricht der Formel III, worin A und T die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben,



bedeuten und n einen Wert von 2 hat, und



10 Mol% -H ist.

Beispiel 12: Apparatur gemäss Beispiel 11.

Nach dem Verfahren von Beispiel 10 werden 200 g einer 50%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) des Reaktionsproduktes gemäss Beispiel 5 (0,236 Mol Epoxygruppen), 17,00 g Acrylsäure (0,236 Mol), 0,33 g Hydrochinonmonomethylether und 0,54 g Triphenylphosphin umgesetzt. Die Reaktion ist nach 14 Stunden bei 100°C Innentemperatur beendet, die Säuretitration ergibt dann 0,09 Mol/kg Säure.

Analytische Daten des Reaktionsproduktes (210 g):

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| 1. Festkörpergehalt: | 54%; |
| 2. Epoxywert (titrimetrisch): | 0,10 Mol/kg; |
| 3. GPC (Polystyrol-Eichung): | $M_w = 19493$; $M_n = 3075$. |

Der Festkörper entspricht der Formel III, worin A und T die im Beispiel 1 und Q, L, M die im Beispiel 9 angegebene Bedeutung haben und n einen Wert von etwa 5,3 hat.

Beispiel 13: Apparatur gemäss Beispiel 11.

Nach dem Verfahren von Beispiel 10 werden 100 g einer 48,3%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) des Reaktionsproduktes gemäss Beispiel 5 (0,117 Mol Epoxygruppen), 8,85 g Acrylsäure (0,123 Mol), 0,15 g Hydrochinonmonomethylether und 1,15 ml einer 10%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) von Nuosynchromium 5 umgesetzt. Die Reaktion ist nach 7 Stunden bei 110°C Innentemperatur beendet, die Säuretitration ergibt dann 0,06 Mol/kg.

Analytische Daten des Reaktionsproduktes (210 g):

Epoxywert (titrimetrisch):	0,020 Mol/kg.
----------------------------	---------------

Das Produkt entspricht der Formel gemäss Beispiel 12.

Beispiel 14: Apparatur (1000 ml Reaktor) gemäss Beispiel 10.

Nach dem Verfahren von Beispiel 10 werden 720 g einer 50%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) des Reaktionsproduktes gemäss Beispiel 5 (0,828 Mol Epoxygruppen); 29,83 g Acrylsäure (0,414 Mol), 1,11 g Hydrochinonmonomethylether und 37,00 ml einer 2%-igen Lösung (in Methoxypropylacetat) von Nuosynchromium 5 umgesetzt. Nach 5 Stunden bei 100°C Innentemperatur ist die Reaktion beendet, die Säuretitration ergibt

dann $< 0,02$ Mol/kg Säure.

Analytische Daten dieses Reaktionsproduktes:

1. Festkörpergehalt: 50,3%;
2. Epoxywert (titrimetrisch): 0,65 Mol/kg ;
3. GPC (Polystyrol-Eichung): $M_w = 38840$; $M_n = 4226$.

Der Festkörper entspricht der Formel III, worin A und T die im Beispiel 1 und Q, L und M die im Beispiel 11 angegebene Bedeutung haben, und n einen Wert von etwa 5,3 hat.

c) Carboxylgruppenhaltige Epoxyacrylate der vollständig acylierten PGEH

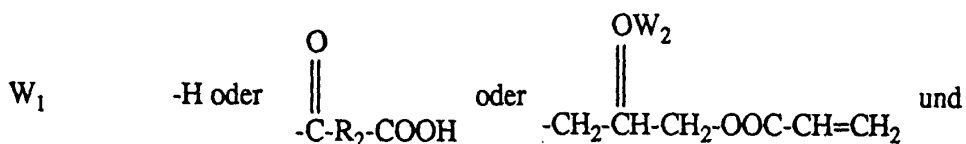
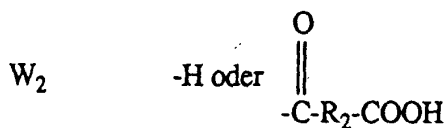
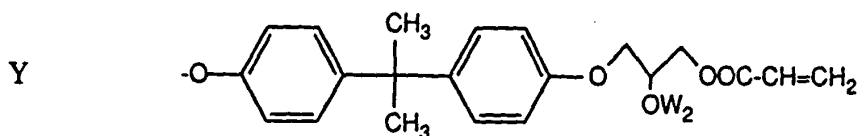
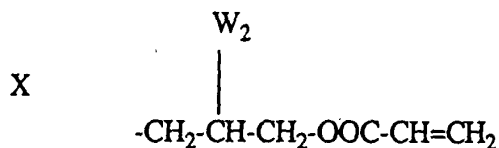
Beispiel 15: Als Apparatur verwendet man ein 5000 ml Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und einem Einleitungsrohr für Luft. Zur Inhibierung der Polymerisation der Acrylate wird während der Reaktion ein schwacher Luftstrom unter Niveau eingeleitet. Die Heizung geschieht mittels thermostatisierbarem Ölbad.

Im Reaktor werden 2171 g des Reaktionsproduktes gemäss Beispiel 9 (2,61 Mol OH-Gruppen) vorgelegt und unter Rühren 196,08 g (1,96 Mol) Bernsteinsäureanhydrid zugegeben. Man gibt 7,4 ml Benzyltrimethylamin zu, erwärmt unter Einleiten eines trockenen Luftstroms auf 110°C Innentemperatur und lässt während 4 Stunden bei dieser Temperatur reagieren. Dann werden nochmals 7,4 ml Benzyltrimethylamin zugefügt und weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur weitergerührt. Das homogene, leicht gelbliche Reaktionsprodukt wird abgekühlt und ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet.

Analytische Daten dieses Reaktionsproduktes:

1. Festkörpergehalt 55%;
2. Säuregehalt (titrimetrisch): 0,88 Mol/kg ;
3. GPC (Polystyrol-Eichung) $M_w = 8525$; $M_n = 2237$.

Der Festkörper entspricht der Formel IV, worin A und T die im Beispiel 1 angegebene Bedeutung haben, und



n 2,0 bedeuten.

Beispiel 16: Apparatur (500 ml) gemäss Beispiel 15.

Im Reaktor werden das Reaktionsprodukt aus Beispiel 13 (0,117 Mol OH-Gruppen) und 5,854 g Bernsteinsäureanhydrid (0,0585 Mol) vorgelegt und auf 110°C aufgeheizt. Unter Einleiten eines schwachen Luftstroms lässt man 7 Stunden bei dieser Temperatur reagieren. Das homogene Reaktionsprodukt wird ohne zusätzliche Reinigung weiterverwendet.

Analytische Daten dieses Reaktionsproduktes:

1. Festkörpergehalt 61,7%;
2. Säuregehalt (titrimetrisch): 0,66 Mol/kg .

Der Festkörper entspricht der Struktur gemäss Beispiel 15 mit einem n Wert von ungefähr 5,3.

Applikationsbeispiele

Generell: Als Beschichtungssubstrate dienen gereinigte kupferkaschierte Elektroniklamine oder prozessierte Leiterplatten, die ein Leiterbahnmuster aufweisen. Die Resistrezepturen werden durch Zusammenmischen und Lösen der in den Beispielen aufgeführten Komponenten, eventuell gefolgt von einer Filtration, hergestellt.

Alle Operationen sind unter Gelblichtschutz durchzuführen.

Für Testzwecke kann man die Rezepturen mit einem Drahtakel auf die Leiterplatte beschichten. Für grössere Serien werden vor allem Vorhanggiessverfahren oder Walzenbeschichtung sowie Siebdruckverfahren eingesetzt.

Die Trocknung geschieht in einem Umluftofen. Zur Belichtung verwendet man kommerzielle Geräte mit 5000 W Metallhalogenid - dotierten Quecksilberhochdruckstrahler. Die Entwicklung wird in kommerziellen Durchlaufentwicklungsgeräten durchgeführt. Zur Beurteilung der Photoempfindlichkeit und des Auflösungsvermögens belichtet man durch Stufenkeil und Auflösungskeil der Fa. Stouffer und evaluiert das Ergebnis anhand des entwickelten Resistbildes.

Applikationsbeispiel

Rezeptur 1.1: enthält ein erfindungsgemässes carboxylgruppenmodifiziertes Acrylat:

53,00 g	Reaktionsprodukt gemäss Herstellungsbeispiel 15 (55%-ige Lösung in Methoxypropylacetat);
19,00 g	CN 965 (Acrylat der Fa. Craynor);
3,00 g	Irgacure 907 (Photoinitiator der Fa. CIBA AG, Basel);
1,50 g	Quantacure ITX (Isopropylthioxanthan; Sensibilisator);
0,15 g	Orasolblau GN (Farbstoff der Fa. CIBA AG, Basel);
28,95 g	Methoxypropylacetat.

Rezeptur 1.2: Vergleichsbeispiel, mit einem hochmolekularen Binder ohne erfindungsgemässe Acrylate:

97,20 g	Scripset 550E-Lösung (30%-ige Lösung in Methoxypropylacetat; Binderpolymer der Fa. Monsanto);
19,00 g	CN 965 ;
3,00 g	Irgacure 907;
1,50 g	

0,15 g

Orasolblau GN.

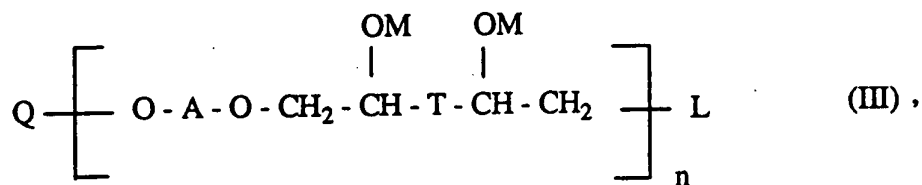
Ergebnis:

	Rezeptur 1.1	Rezeptur 1.2
Festkörpergehalt	50%	43,7%
Viskosität 25°C (Epprecht)	600 mPa.s	7600 mPa.s
Trockenschichtdicke	12µm	12µm
Trocknungsbedingungen	5 Min. 80°C	5 Min. 80°C
Belichtung	150 mJ/cm ²	150 mJ/cm ²
Entwicklung	1% Natriumcarbonat 35°C	1% Natriumcarbonat 35°C
Letzte sichtbare Keilstufe	6	kein Bild: wegentwickelt

Die Rezeptur 1.1 mit dem erfindungsgemässen Acrylat weist trotz dem wesentlich höheren Festkörpergehalt eine bedeutend niedrigere Viskosität auf. Zudem ist die Photoempfindlichkeit (Stouffer Keilstufe 6) im Vergleich zur Rezeptur 1.2 (zu geringe Empfindlichkeit, um ein Bild zu erzeugen) viel höher.

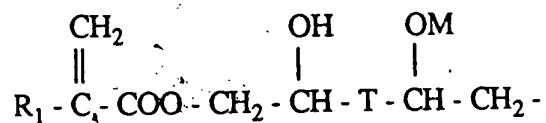
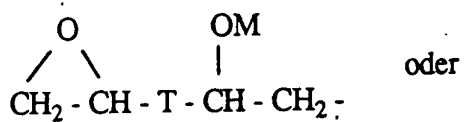
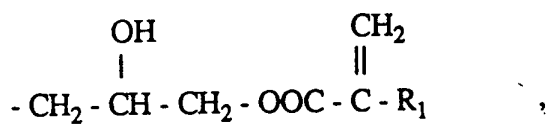
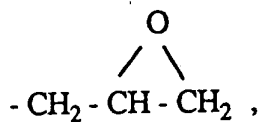
prüfe

oxyacrylate der Formel (III)



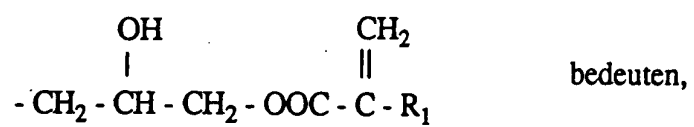
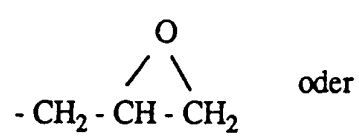
worin

Q Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln

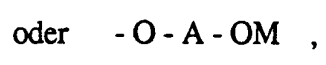
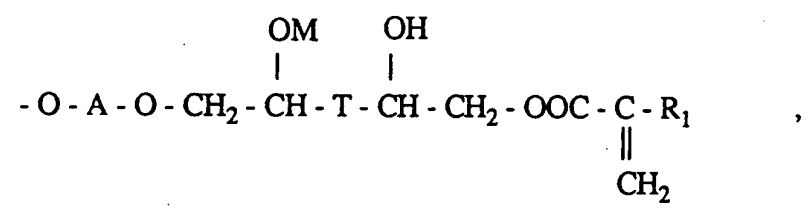
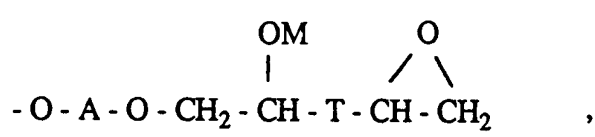


bedeuten,

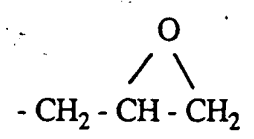
- R₁ Wasserstoff oder CH₃
 T den Rest einer Bisepoxyverbindung,
 M Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



- A den Rest eines Bisphenols,
- n die Zahlen 0 bis 300, und
- L eine Gruppe der Formeln

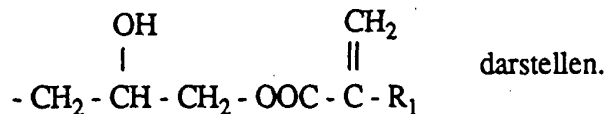


wobei nicht alle Reste M in der Formel III gleichzeitig Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel

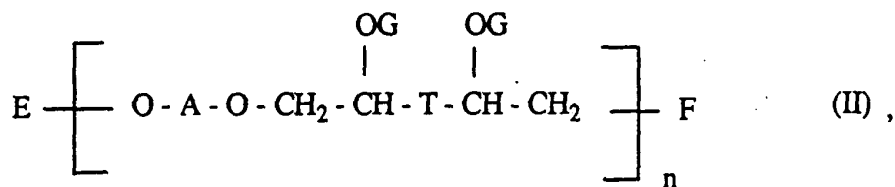


bedeuten können, sondern mindestens 10 Mol %, vorzugsweise 20-100 Mol % der Reste M, die nicht in den Endgruppen Q und L sind, eine Gruppe der Formel

- 31 -

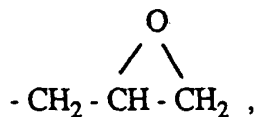
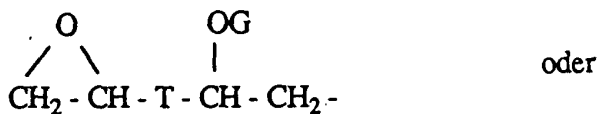


Verfahren zur Herstellung der Epoxyacrylate der Formel (III) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein postglycidylisiertes Epoxyharz der Formel (II)

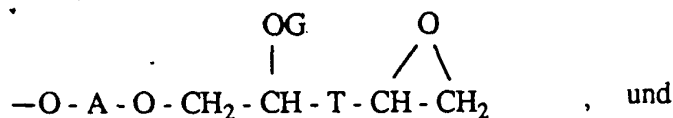


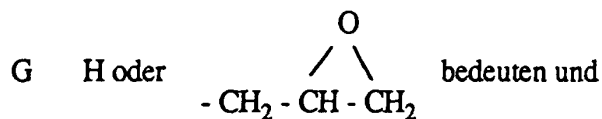
worin

E Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln

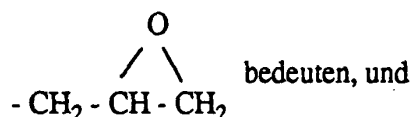


F die Gruppen - O - A - OG oder

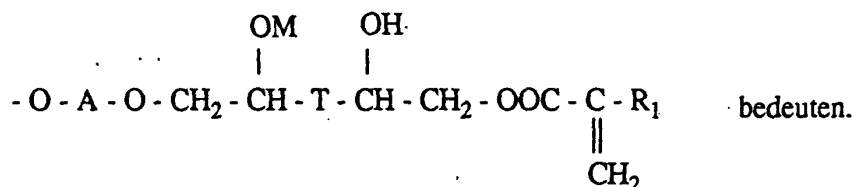




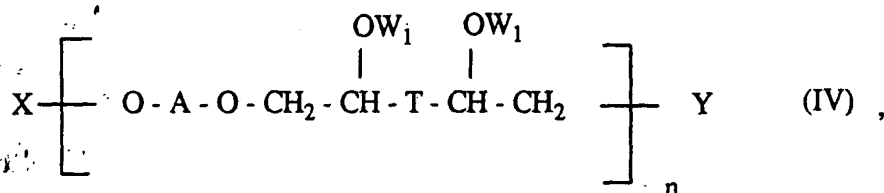
wobei mindestens 10 Mol % der Reste G in der Formel II, die nicht in den Endgruppen E und F sind, die Gruppe



A, T, und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einer ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäure in Anwesenheit eines Katalysators und eines Polymerisationsinhibitors bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird, wobei für den Fall, dass n Null ist, Q H und L, die Gruppe der Formel

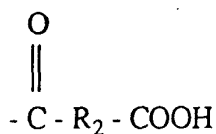


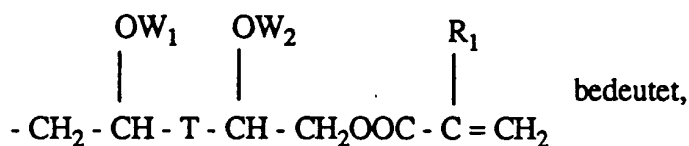
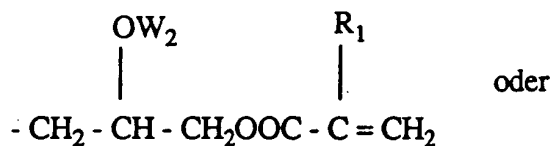
3. Carboxylgruppenhaltige Epoxyacrylate der Formel (IV)



worin

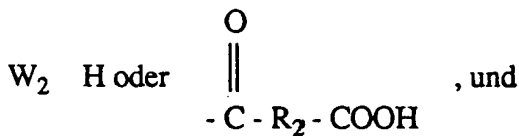
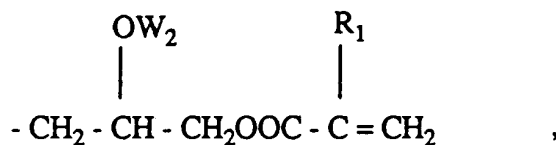
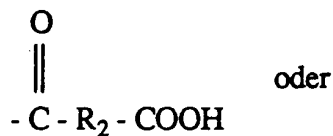
X Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln



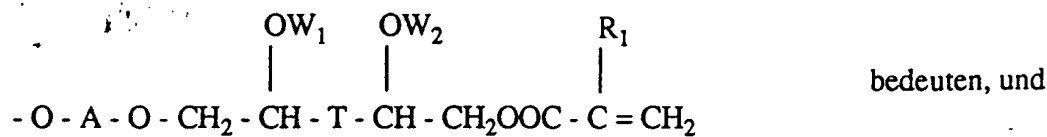


R_2 den Rest eines cyclischen Anhydrides,

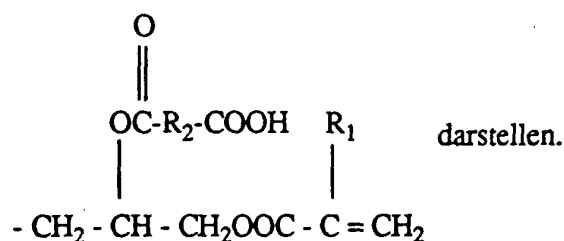
W_1 Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln



Y die Gruppe $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-\text{W}_1$ oder



worin die Symbole A, T, R_1 und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens 10 Mol % der Reste W_1 in der Formel IV, die nicht in den Endgruppen X und Y sind, eine Gruppe der Formel



4. Verfahren zur Herstellung der carboxylgruppenhaltigen Epoxyacrylate der Formel (IV) gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Epoxyacrylat der Formel (III) gemäss Anspruch 1 mit einem cyclischen Anhydrid einer mehrbasischen Carbonsäure gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und eines Polymerisationsinhibitors bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird.

5. Verwendung der Epoxyacrylate der Formel (III) gemäss Anspruch 1 und der carboxylgruppenhaltigen Epoxyacrylate der Formel (IV) gemäss Anspruch 3 als Acrylatkomponenten in Photoresistformulierungen.

6. Verwendung der Photoresistformulierungen gemäss Anspruch 5 auf dem Gebiet der Leiterplatten, z.B. als Lötstoppresist oder als Primärresist (Ätzresist oder Galvanoresist), und zur Herstellung von Druckplatten.

EM/K-19600/P1

Zusammenfassung

Epoxyacrylate

Neue Epoxyacrylate und carboxylgruppenhaltige Epoxyacrylate gemäss der Formeln III und IV der Patentansprüche, welche relativ hochmolekular und photochemisch vernetzbar sind und in Photoresistformulierungen ohne zusätzliche Verwendung von hochpolymeren Binderpolymeren eingesetzt werden können; derartige Resistformulierungen finden Verwendung vor allem auf dem Gebiet der Leiterplatten und Druckplatten, sind wässrig applizierbar, weisen fast keine Klebrigkeit auf und besitzen eine sehr gute Kantendeckung vor allem auf Leiterzügen.